UTILISATION DE L'IMPEDANCE OPERATIONNELLE POUR LA DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION

Article principal recouvrant en partie la Thèse de Doctorat ès Sciences physiques de :

Mr. Emmanuel POIRIER d'ANGE d'ORSAY

Soutenue le 24 Octobre 1966 à la Faculté des Sciences de Paris

Enregistrée au C.N.R.S. sous le N° A. O. 1063

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Reprinted from
Journal of Electroanalytical Chemistry
Elsevier Publishing Company, Amsterdam
Printed in The Netherlands

UTILISATION DE L'IMPEDANCE OPERATIONNELLE POUR LA DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION*†

EUGÈNE LEVART ET EMMANUEL POIRIER D'ANGÉ D'ORSAY
Laboratoire d'Electrolyse du C.N.R.S., Bellevue, Hauts-de-Seine (France)
(Reçu le 11 janvier, 1966)

I. CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES

Récemment, l'un de nous[1] a attiré l'attention sur l'intérêt que présente l'utilisation de l'impédance opérationnelle de Laplace pour le traitement des résultats obtenus en régime transitoire. Ce procédé, élaboré en vue de la détermination des paramètres cinétiques d'une réaction d'électrode, permet non seulement d'améliorer la précision pouvant être atteinte par les différentes méthodes impulsionnelles ou périodiques, mais encore d'établir un trait d'union entre elles.

Dans cette communication, nous nous attacherons plus spécialement à l'application de ce procédé à la détermination des coefficients de diffusion des espèces électroactives.

La particularité du procédé proposé est que les deux grandeurs électriques accessibles expérimentalement, c'est-à-dire le courant, I, et la polarisation, V, ne sont pas exploitées directement, mais après avoir été transformées, par l'un des procédés connus[2-4] en polarisation opérationnelle, U, et en courant opérationnel, J, définis respectivement comme suit :

$$U(s) = \int_0^\infty V(t)\,\mathrm{e}^{-st}\,\mathrm{d}t \tag{1}$$

$$J(s) = \int_0^\infty I(t)\,\mathrm{e}^{-st}\,\mathrm{d}t \tag{2}$$

Dans ces formules, s représente le paramètre opérationnel de Laplace qui a pour dimension l'inverse du temps.

De plus, il est à noter que les deux fonctions $V(t)$ et $I(t)$ peuvent constituer indifféremment le signal perturbateur, l'autre étant alors la réponse correspondante du système électrochimique étudié. Enfin, une caractéristique importante du procédé proposé est que la perturbation imposée peut être de forme quelconque, impulsionnelle ou cyclique.

Considérons le rapport $U(s)/J(s)$: à condition que le signal appliqué soit suffisamment faible pour n'engendrer sur tous les processus élémentaires que des variations linéaires, ce rapport représente l'impédance opérationnelle $Z(s)$ qui est une carac-

* Communication présentée à la 16e réunion du C.I.T.C.E., Budapest, 1965.
† Les travaux exposés dans cet article constituent une partie de la thèse de Doctoral ès-Sciences physiques de Mr. POIRIER D'ANGÉ D'ORSAY (Paris, 1966).

téristique du système étudié et ne dépend donc pas de la méthode de relaxation utilisée pour l'obtenir.

$Z(s)$ est la résultante des impédances opérationnelles de tous les éléments constitutifs du circuit équivalent au système électrochimique étudié. Celui-ci peut être représenté par la Fig. 1, dans lequel C_d est la capacité de double-couche, R_e la résistance de la cellule et Z_f la composante faradique de l'impédance globale; l'expression de Z_f contient les différents paramètres cinétiques et en particulier les coefficients de diffusion D_{Ox} et D_{Red}. L'expression de l'impédance globale est facile à obtenir:

$$Z(s) = \frac{Z_f(s)}{1 + C_d Z_f(s) \cdot s} + R_e \tag{3}$$

La détermination de la composante faradique $Z_f(s)$ de l'impédance opérationnelle globale permet, ainsi qu'on l'exposera plus loin, de déterminer les valeurs des coefficients de diffusion. Le procédé le plus simple consiste à exploiter la fonction $Z(s)$

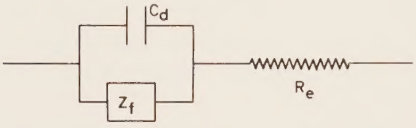


Fig. 1. Circuit représentatif d'un système électrochimique.

dans le domaine des valeurs faibles de s, ce qui permet de rendre négligeable le terme capacitif. L'éqn. (3) se simplifie alors en

$$\lim_{s \to 0} Z(s) = Z_f(s) + R_e \tag{4}$$

Le calcul de l'expression analytique de Z_f est impossible dans le cas général, mais il est réalisable pour quelques cas types de réaction d'électrode. Il sera supposé pour simplifier que le transport massique est assuré uniquement par diffusion linéaire semi-infinie.

Dans ce cas, les variations des concentrations c_{Ox} et c_{Red} en fonction du temps et de la distance x à partir de l'électrode sont régies par la deuxième loi de Fick:

$$\frac{\partial c_{Ox}}{\partial t} = D_{Ox} \frac{\partial^2 c_{Ox}}{\partial x^2} \tag{5}$$

$$\frac{\partial c_{Red}}{\partial t} = D_{Red} \frac{\partial^2 c_{Red}}{\partial x^2} \tag{6}$$

La solution de ce système d'équations différentielles peut être obtenue grâce à la transformation de Laplace:

$$s\Gamma_{Ox} - c_{Ox}^0 = D_{Ox} \frac{d^2 \Gamma_{Ox}}{dx^2} \tag{7}$$

$$s\Gamma_{Red} - c_{Red}^0 = D_{Red} \frac{d^2 \Gamma_{Red}}{dx^2} \tag{8}$$

où Γ_{Ox} et Γ_{Red} représentent les concentrations transformées et c_{Ox}^0 et c_{Red}^0 les concentrations à l'équilibre; on a donc, compte-tenu de la condition finale:

$x=\infty$: $c_{Ox}=c_{Ox}^0$, $c_{Red}=c_{Red}^0$

$$\Gamma_{Ox}=\alpha \exp\left(-\sqrt{\frac{s}{D_{Ox}}}\,x\right)+\frac{c_{Ox}^0}{s} \tag{9}$$

$$\Gamma_{Red}=\beta \exp\left(-\sqrt{\frac{s}{D_{Red}}}\,x\right)+\frac{c_{Red}^0}{s} \tag{10}$$

Après avoir explicité les coefficients α et β à l'aide de la première loi de Fick, compte-tenu de l'égalité des flux opposés à l'interface :

$$\frac{I_f}{AzF}=-D_{Ox}\left(\frac{\partial c_{Ox}}{\partial x}\right)_{x=0}=D_{Red}\left(\frac{\partial c_{Red}}{\partial x}\right)_{x=0}, \tag{11}$$

on obtient pour $x=0$:

$$\Gamma_{Ox}(x=0)=\frac{J_f(s)}{AzF\,D_{Ox}^{\frac{1}{2}}}s^{-\frac{1}{2}}+\frac{c_{Ox}^0}{s} \tag{12}$$

et

$$\Gamma_{Red}(x=0)=-\frac{J_f(s)}{AzF\,D_{Red}^{\frac{1}{2}}}s^{-\frac{1}{2}}+\frac{c_{Red}^0}{s}. \tag{13}$$

Dans ces équations, I_f et $J_f(s)$ représentent, respectivement, le courant faradique et son expression transformée, A est la surface de l'électrode, F le Faraday et z le nombre d'électrons échangés dans la réaction d'électrode.

Il est à remarquer que les éqns. (12) et (13) ont été obtenues sans qu'il soit nécessaire de préciser un mode particulier de contrôle pour la réaction d'électrode (diffusion seule ou associée à un processus d'interface). Ceci est dû au fait que nous n'avons pas fait intervenir la tension d'électrode $U(s)$.

Pour obtenir l'expression explicite de Z_f, il est évidemment nécessaire de compléter les formules (12) et (13) par une relation entre $U(s)$ et les paramètres caractéristiques des différentes étapes de la réaction d'électrode.

1. Considérons tout d'abord le cas du contrôle par diffusion seule, la vitesse des processus d'interface et des réactions chimiques associées étant supposée infiniment grande.

On peut alors écrire l'expression suivante pour la surtension de diffusion :

$$\eta=\frac{RT}{zF}\left(\ln\frac{c_{Ox}}{c_{Red}}-\ln\frac{c_{Ox}^0}{c_{Red}^0}\right) \tag{14}$$

qui, pour de faibles perturbations ($\eta \ll RT/zF$), se simplifie en

$$\eta=\frac{RT}{zF}\left(\frac{c_{Ox}}{c_{Ox}^0}-\frac{c_{Red}}{c_{Red}^0}\right) \tag{15}$$

dont la transformée est

$$U(s)=\frac{RT}{zF}\left(\frac{\Gamma_{Ox}}{c_{Ox}^0}-\frac{\Gamma_{Red}}{c_{Red}^0}\right) \tag{16}$$

En remplaçant dans cette dernière équation Γ_{Ox} et Γ_{Red} par les éqns. (12) et (13), on obtient l'expression suivante pour l'impédance opérationnelle :

$$Z_f(s) = \frac{U(s)}{J_f(s)} = \frac{RT}{Az^2F^2}\left(\frac{1}{c_{Ox}{}^0 D_{Ox}{}^{\frac{1}{2}}} + \frac{1}{c_{Red}{}^0 D_{Red}{}^{\frac{1}{2}}}\right)s^{-\frac{1}{2}} = \mu s^{-\frac{1}{2}} \qquad (17)$$

où A représente la surface de l'électrode.

Il en résulte que l'impédance opérationnelle de diffusion est inversement proportionnelle à la racine carrée de s. Il suffit donc de tracer la droite $Z_f(s)=f(s^{-\frac{1}{2}})$. Celle-ci nous donnera μ par sa pente. En prenant deux valeurs différentes de c_{Ox} et c_{Red}, nous pourrons alors obtenir les coefficients de diffusion D_{Ox} et D_{Red}.

2. Dans le cas où la réaction d'électrode est contrôlée non seulement par le transport massique, mais encore par le transfert de charges, pour les surtensions faibles ($\eta \ll RT/zF$), nous avons l'expression connue suivante:

$$\eta = \frac{RT}{zF}\left(\frac{c_{Ox}}{c_{Ox}{}^0} - \frac{c_{Red}}{c_{Red}{}^0} + \frac{I_f}{I_0}\right) \qquad (18)$$

dans laquelle I_0 est le courant d'échange.

Après transformation on obtient:

$$U(s) = \frac{RT}{zF}\left(\frac{\Gamma_{Ox}}{c_{Ox}{}^0} - \frac{\Gamma_{Red}}{c_{Red}{}^0} + \frac{J_f(s)}{I_0}\right) \qquad (19)$$

Nous avons donc, après avoir remplacé Γ_{Ox} et Γ_{Red} par les éqns. (12) et (13), pour l'impédance opérationnelle l'expression suivante:

$$Z_f(s) = \frac{U(s)}{J_f(s)} = \frac{RT}{Az^2F^2}\left(\frac{1}{c_{Ox}{}^0 D_{Ox}{}^{\frac{1}{2}}} + \frac{1}{c_{Red}\, D_{Red}{}^{\frac{1}{2}}}\right)s^{-\frac{1}{2}} + \frac{RT}{zFI_0} = \mu s^{-\frac{1}{2}} + R_t \qquad (20)$$

qui exprime bien l'additivité des impédances de ces deux étapes successives. Remarquons que cette dernière formule pourrait aussi être établie à partir d'une relation $J_f(s)=f[U(s)]$ donnée récemment pour le cas du contrôle mixte considéré[5]. On voit que, pour une réaction d'électrode contrôlée à la fois par la diffusion et le transfert, la pente μ de la droite $Z_f=f(s^{-\frac{1}{2}})$ obtenue permet encore de déterminer les coefficients de diffusion.

3. Quand la réaction étudiée comporte en plus du transfert et de la diffusion une réaction chimique associée, l'obtention de Z_f est plus délicate, sauf dans quelques cas particuliers, tels que celui de l'adsorption spécifique, pour lequel un schéma électrique équivalent peut être proposé[6]. Toutefois, comme pour des basses fréquences les réactions chimiques peuvent être représentées par une résistance pure[7], une portion rectiligne de pente μ doit encore apparaître sur la courbe $Z_f(s)$ tracée en fonction de $s^{-\frac{1}{2}}$ pour des valeurs de s suffisamment faibles. Bien entendu, cette portion rectiligne sera d'autant plus décalée vers les valeurs faibles de s que la réaction chimique associée sera plus lente. Son expression sera semblable à l'éqn. (20):

$$\underset{s\to 0}{Z_f(s)} = K + \mu s^{-\frac{1}{2}} \qquad (21)$$

avec K représentant une constante qui dépend des paramètres cinétiques du transfert, de la réaction chimique et de la diffusion.

2. PARTIE EXPÉRIMENTALE

De nombreux auteurs ont déjà étudié le comportement électrochimique[8-12] du système Hg(O)/Hg(I) en milieu d'acide perchlorique. Cependant, plusieurs points n'ont toujours pas été élucidés et en particulier la nature des espèces en présence dans les diverses concentrations d'électrolyte support reste mal définie[10,11]. Nous avons donc fait appel à des mesures d'impédance opérationnelle pour voir s'il existe une variation du coefficient de diffusion de l'ion mercureux reflétant un changement éventuel des espèces en présence.

La cellule d'électrolyte utilisée, en verre Pyrex, est de forme cylindrique et peut contenir 200 ml de solution. Elle est maintenue à température constante grâce à une double enveloppe dans laquelle circule de l'eau thermostatée. L'électrode étudiée est constituée par une goutte de mercure suspendue à un fil de Pt mercurisé[13], placé dans l'axe d'une contre-électrode cylindrique en Pt. Des gouttes de volume reproductible sont obtenues à l'aide d'un dispositif à piston Metrohm; leur surface (3.2 mm^2) a été calculée par pesée. Une électrode de comparaison, constituée par une nappe de mercure, est placée au fond de la cellule. Une électrode au calomel, saturée, est reliée à la cellule par un pont électrolytique comportant deux robinets fermés situés de part et d'autre d'une solution intermédiaire (HCl). L'emploi d'une atmosphère inerte ne changeant pas les résultats obtenus, toutes les expériences systématiques ont été effectuées à l'air libre.

Remarquons que les équations établies dans le cas de la diffusion linéaire peuvent être appliquées, sans erreurs appréciables, à une électrode sphérique, à condition que son rayon soit supérieur à 0.5 mm et que la durée de perturbation n'excède pas quelques secondes[14]. En effet, l'épaisseur de la zone perturbée reste alors négligeable par rapport au rayon de l'électrode. D'ailleurs, une limitation supplémentaire du domaine d'application de ces équations est provoquée par l'effet de la convection qui devient non négligeable sensiblement en même temps que se manifeste l'effet de sphéricité. Le rayon de l'électrode utilisée étant voisin de 0.5 mm, la durée maximale d'application des impulsions a été limitée dans ces expériences à quelques secondes.

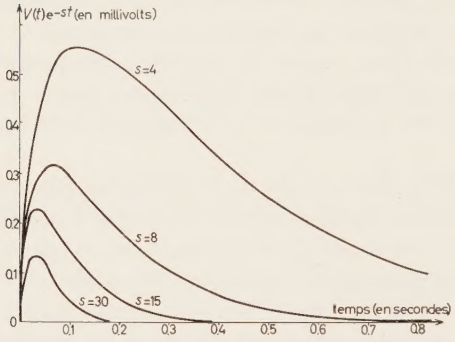
Bien qu'une perturbation de forme quelconque puisse en principe être utilisée, nous avons choisi un signal de forme simple dont la transformée a une expression mathématique connue. Ainsi les opérations de transformation se trouvent limitées aux seules courbes de réponse. Le régime galvanostatique a été adopté non seulement en raison de la simplicité de l'appareillage nécessaire, mais encore parce qu'il permet d'assurer un maximum de précision dans le domaine des valeurs faibles de s où on détermine les coefficients de diffusion.

La technique de transformation utilisée consiste tout d'abord à calculer point par point, pour une valeur de s donnée, à partir d'une courbe de réponse enregistrée, la courbe $V(t)\ e^{-st}$, puis à intégrer graphiquement la surface délimitée par cette dernière. Cette surface donne une valeur de la fonction $U(s)$ et la valeur correspondante de $Z(s)$ en découle puisque pour un signal galvanostatique: $J(s) = I/s$.

Les impulsions d'intensité constante ont été obtenues à l'aide d'un accumulateur branché en série avec une grande résistance et un relais ultrarapide Clare. Le courant impulsionnel, imposé entre l'électrode de travail et la contre-électrode, a été limité de façon à ce que la surtension finale, mesurée à l'aide de l'électrode de comparaison, ne dépasse jamais 2 mV.

Des courbes galvanostatiques ont été enregistrées à différentes vitesses de balayage. Pratiquement, il suffit de 6 enregistrements (pris entre 10 msec/cm et 500 msec/cm) par solution électrolytique examiné pour pouvoir exploiter le domaine des valeurs de s allant de 2–100. Quelques courbes de la fonction $V(t)\,e^{-st}$ sont présentées sur la Fig. 2. On voit que, pour une vitesse de balayage donnée, les valeurs de s choisies ne doivent pas varier plus que du simple au double pour permettre l'annulation pratique de la fonction, tout en assurant l'obtention d'une surface d'intégration suffisamment grande.

La Fig. 3 représente en fonction de la concentration en acide perchlorique (entre 0.1 M et 2 M), les droites $Z=f(s^{-\frac{1}{2}})$ obtenues à 30° pour deux concentrations en sel mercureux légèrement différentes (6.7 et $10 \cdot 10^{-4}$ M). Le fait que ces droites se prolongent jusqu'à des valeurs de s aussi faibles que 2 prouve que l'emploi des équations de diffusion semi-infinie linéaire était justifié pour cette étude.



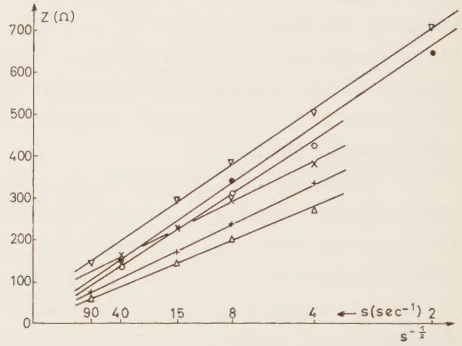


Fig. 2. Exemple montrant des courbes $Ve^{-st} = f(t)$ calculées, pour différentes valeurs de s, à partir d'une courbe galvanostatique expérimentale (vitesse de balayage, 100 msec/cm).

Fig. 3. Courbes expérimentales des variations de l'impédance opérationnelle, Z, en fonction de l'opérateur s de Laplace pour une électrode Hg(O)/Hg(I) en milieu $HClO_4$ à 30°. $C_{Hg(I)} = 1 \cdot 10^{-3}$ M: (×), 0.1; (+), 0.5; (△), 1 et 2 M $HClO_4$. $C_{Hg(I)} = 6.7 \cdot 10^{-4}$ M: (▽), 0.1; (●), 0.5; (○), 1 M $HClO_4$.

Il est à remarquer que le calcul du coefficient de diffusion, à partir des valeurs des pentes μ obtenues, est particulièrement simple dans le cas du système étudié ici, puisque dans l'éqn. (20) le terme correspondant à la diffusion de l'espèce réduite est négligeable, étant donné que cette espèce est le constituant unique de la phase métallique (autodiffusion du mercure). Dans ces conditions, D_{Ox} est donc directement calculable par la formule:

$$D_{Ox} = \left(\frac{RT}{Az^2F^2c_{Ox}{}^0\mu}\right)^2 \qquad (22)$$

une seule valeur de μ correspondant à une seule concentration étant nécessaire. L'emploi des deux concentrations en sel mercureux a permis néanmoins d'améliorer la

précision. En posant $z=2$ dans la formule (22), les valeurs suivantes à 30° ont été obtenues:

$HClO_4$ 0.1 M	$D_{Ox}=1.05 \cdot 10^{-5}$ cm^2 sec^{-1}
$HClO_4$ 0.5 M	$D_{Ox}=1.08 \cdot 10^{-5}$ cm^2 sec^{-1}
$HClO_4$ 1 M	$D_{Ox}=1.25 \cdot 10^{-5}$ cm^2 sec^{-1}
$HClO_4$ 2 M	$D_{Ox}=1.21 \cdot 10^{-5}$ cm^2 sec^{-1}

Bien que la dispersion observée dans ces mesures n'ait pas dépassé $\pm 6\%$, compte-tenu de la précision de la technique oscillographique employée ($\pm 3\%$) et de la reproductibilité de la surface des gouttes ($\pm 3\%$), une dispersion voisine de $\pm 10\%$ doit être considérée comme normale pour une série d'expériences effectuées avec la même solution. Dans ces conditions, les variations ($\pm 11\%$) de la valeur de D_{Ox} autour de la valeur moyenne $1.15 \cdot 10^{-5}$ cm^2 sec^{-1} observées dans les différentes concentrations d'acide perchlorique ne peuvent être considérées comme vraiment significatives. En particulier, il n'est pas possible, à partir de ces résultats, d'affirmer comme IMAI ET DELAHAY[10] qu'il existe une modification chimique de l'espèce diffusante en fonction de la concentration en acide perchlorique.

Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux publiés récemment par SLUYTERS[11] qui a trouvé à 25° dans $HClO_4$ 0.1 M et 1 M la même valeur: $0.93 \cdot 10^{-5}$ cm^2 sec^{-1}.

3. CONCLUSIONS

De nombreuses méthodes électrochimiques de détermination des coefficients de diffusion sont connues. Parmi elle citons: mesures du courant limite[15], détermination des pentes des droites $I=f(t^{-\frac{1}{2}})$ en régime potentiostatique[15] et $V=f(t^{\frac{1}{2}})$ en régime galvanostatique[9], détermination du temps de transition par chronopotentiométrie[16], mesures de l'impédance faradique à l'aide d'un pont alternatif[17,18].

Le procédé proposé ici présente certaines analogies avec cette dernière méthode, mais il faut souligner que, d'une part, l'appareillage qu'il nécessite est considérablement plus simple et que, d'autre part, il permet d'isoler plus facilement les différentes étapes à partir du processus global. En effet, la limitation expérimentale du domaine exploitable du côté des fréquences faibles[19] n'existe pas dans le procédé proposé où les valeurs de s peuvent être choisies aussi petites que l'on désire, à la seule condition que le domaine de temps à intégrer permette de conserver le mode de transport massique envisagé. Les expériences montrent que, même dans le cas le plus défavorable, c'est-à-dire celui d'un contrôle par diffusion seule (solutions $HClO_4$ 2 M), cette dernière condition reste encore valable pour des valeurs aussi faibles que 2, ce qui correspond à une fréquence opérationnelle de 0.3 Hz.

La comparaison du procédé proposé avec les autres méthodes impulsionnelles citées permet de constater sa supériorité dans tous les cas où la réaction d'électrode est contrôlée non seulement par diffusion, mais encore par le transfert de charges ou par réaction chimique. La principale raison en est que, restant dans le domaine opérationnel, on n'a pas à recourir aux approximations indispensables pour exploiter en fonction du temps les solutions de l'équation de Fick obtenues dans le cas d'un contrôle mixte.

REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier Monsieur M. BONNEMAY, Professeur au Conservatoire National des Arts et Métiers, Directeur du Laboratoire d'Electrolyse, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et les encouragements et les conseils qu'il leur a donnés ainsi que leurs collègues du laboratoire qui ont bien voulu participer aux discussions et échanges d'idées auxquels a donné lieu leur travail. Ils remercient également Monsieur J. C. FARCY pour la collaboration technique qu'il a apportée à l'exécution de la partie expérimentale.

RÉSUMÉ

Des expressions analytiques de l'impédance opérationnelle $Z(s)$, valables pour toutes les méthodes de relaxation, sont proposées pour différents types de réaction d'électrode.

Leur utilisation expérimentale permet de déterminer les paramètres cinétiques et plus particulièrement les coefficients de diffusion des espèces réagissantes.

La partie expérimentale du travail concerne des mesures effectuées en régime galvanostatique impulsionnel sur le système Hg/Hg_2^{2+}, en milieu $HClO_4$ à 30°. Les résultats, exploités en fonction du paramètre opérationnel s de Laplace, ont permis de constater que le coefficient de diffusion de l'ion mercureux reste sensiblement constant dans un domaine de concentration d'électrolyte support compris entre 0.1 M et 2 M.

Les avantages du procédé proposé sont comparés à ceux des autres méthodes électrochimiques de détermination des coefficients de diffusion.

SUMMARY

Analytical expressions for the operational impedance, Z_s, valid for all relaxation methods, are proposed for various types of electrode reactions.

Used experimentally, they enable kinetic parameters, and, more particularly, diffusion coefficients of reacting species to be determined.

The experimental part of the work is concerned with measurements made under galvanostatic pulse conditions for the Hg/Hg_2^{2+} system in $HClO_4$ media at 30°. The results, stated in terms of the Laplace operator function, s, have shown that the diffusion coefficient of mercury ion is approximately constant at supporting electrolyte concentrations between 0.1 and 2 M.

The merits of the proposed procedure are compared with those of other electrochemical methods for the determination of diffusion coefficients.

BIBLIOGRAPHIE

1 E. POIRIER D'ANGÉ D'ORSAY, *Compt. Rend.*, 260 (1965) 5266.
2 M. D. WIJNEN, *Rec. Trav. Chim.*, 79 (1960) 1203.
3 W. LORENZ, *Z. Physik. Chem. Leipzig*, 205 (1956) 311.
4 D. SCHUMANN, Thèse, Paris, 1964.
5 D. M. MOHILNER, Electrochemical Society, Toronto Meeting, May, 1964.
6 M. SENDA ET P. DELAHAY, *J. Phys. Chem.*, 65 (1961) 1580.
7 K. J. VETTER, *Elektrochemische Kinetik*, Springer, Berlin, 1961, p. 227.

8 H. GERISCHER ET K. E. STAUBACH, *Z. Physik. Chem. Frankfurt*, 6 (1956) 118.
9 H. MATSUDA, S. OKA ET P. DELAHAY, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 5077.
10 H. IMAI ET P. DELAHAY, *J. Phys. Chem.*, 66 (1962) 1108.
11 M. SLUYTERS-REHBACH ET J. H. SLUYTERS, *Rec. Trav. Chim.*, 83 (1964) 217, 968 et 983.
12 R. L. BIRKE ET D. K. ROE, *Anal. Chem.*, 37 (1965) 450 et 455.
13 H. GERISCHER, *Z. Physik. Chem. Leipzig*, 202 (1953) 302.
14 P. DELAHAY, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience Publishers, London, New York, 1954, p. 62.
15 I. M. KOLTHOFF ET J. J. LINGANE, *Polarography*, Interscience Publishers, London, 1952, pp. 18–62.
16 J. A. V. BUTLER ET G. ARMSTRONG, *Trans. Faraday Soc.*, 30 (1934) 1173.
17 J. H. SLUYTERS, *Rec. Trav. Chim.*, 79 (1960) 1092.
18 A. M. BATICLE, 16ème Réunion du C.I.T.C.E., Budapest, 1965.
19 K. J. VETTER, *Elektrochemische Kinetik*, Springer, Berlin, 1961, p. 316.

UNIV.
LEIDEN
BIBL.